

Photochemistry of Benzylsilanes(ベンジルシラン類の光反応)

著者	吉田 等明
号	1018
発行年	1987
URL	http://hdl.handle.net/10097/24869

氏名・（本籍）	よし　だ　ひと　あき 吉　田　等　明
学　位　の　種　類	理　学　博　士
学　位　記　番　号	理博第　１０１８　号
学位授与年月日	昭　和　62　年　３　月　25　日
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 1 項該当
研　究　科　専　攻	東北大学大学院理学研究科 （博士課程）化　学　専攻
学　位　論　文　題　目	Photochemistry of Benzylsilanes （ベンジルシラン類の光反応）
論　文　審　査　委　員	（主査） 教　授　櫻　井　英　樹 教　授　高　山　吉 教　授　瀬　本　良 教　授　嘉　嘉　満 教　授　平　則　夫

論 文 目 次

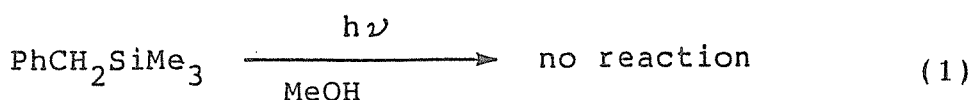
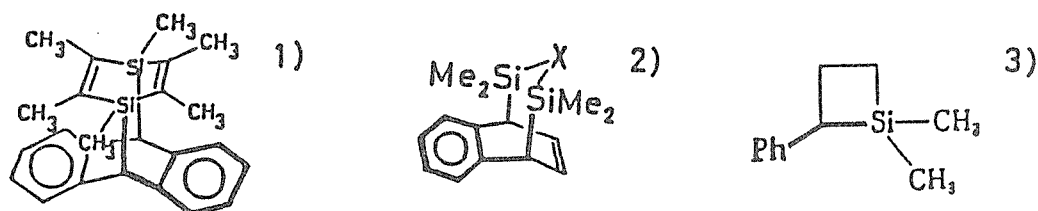
Chapter 1. Photoreactions of (Acyloxymethyl) benzylsilanes. Mechanism of Free Radical 1,2 - (C→Si) Acvloxy Migration

Chapter 2. Photoreactions of (Chloromethyl) benzylsilanes

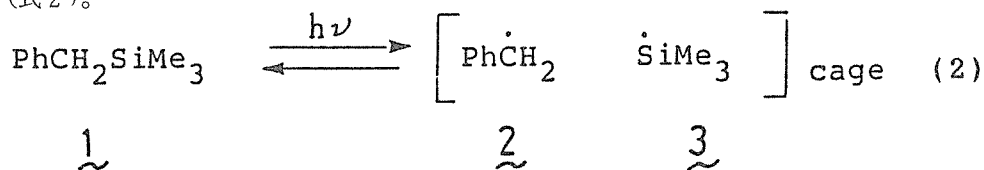
Chapter 3. Photoreactions of Trisylbenzenes

Chapter 4. ESR and Chemical Studies of Radicals Derived from Dimethyl (dithio carboxymethyl) hydrosilanes

近年フェニルシラン類の光反応に多くの関心が寄せられているが、その光励起過程に $\sigma-\pi$ 共役が深い関りを持っている事が櫻井、吉良らによって提唱されている。しかし、同様に大きな $\sigma-\pi$ 共役を示すベンジルシラン類の光反応はこれまでほとんど知られていなかった。以下に示したベンジルシラン骨格を持つ化合物は光反応することが知られているが、反応性に富む他の構造に帰因する反応と考えられ、ベンジルシランに特有の光反応をしているとは言えない。特に母体化合物トリメチルベンジルシラン1はこれまで光反応性がないとされていた(式1)。

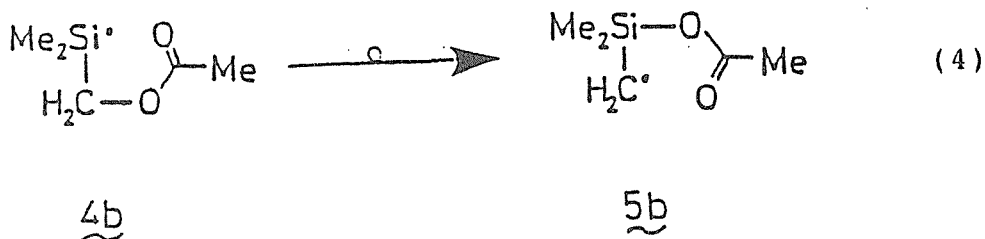


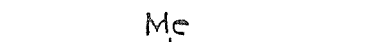
フェニルジシラン類の光反応機構からの類推により、トリメチルベンジルシラン (1) の光化学的不活性さは、次の様な仮説で説明することができる。すなわち 1 は光的に反応し、かご内ラジカル対を与えるが 1 に戻る再結合が速く、結果として反応が検出されてこないとするものである (式 2)。



1.2-(C→Si)アシロキシ転位の機構

- 185 -


$$\begin{array}{c}
 \text{Ph}-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{Me})_2-\text{CH}_2-\text{OC}(=\text{O})-\text{R} \xrightleftharpoons{h\nu} \left[\text{Ph}-\dot{\text{C}}\text{H}_2 \quad \begin{array}{c} \text{Me}_2\text{Si}^\bullet \\ | \\ \text{H}_2\text{C}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{R} \end{array} \right]_{\text{cage}} \\
 \text{8} \qquad \qquad \qquad \text{2} \qquad \qquad \qquad \text{4} \qquad \qquad \qquad (5)
 \end{array}$$



$$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Si}(\text{Me})_2\text{CH}_2\text{OC}(=\text{O})\text{R}$$

Low Pressure Hg Lamp (10 W)
 benzene, 3-4 h

8a ; R = t-Bu
 8b ; R = Me

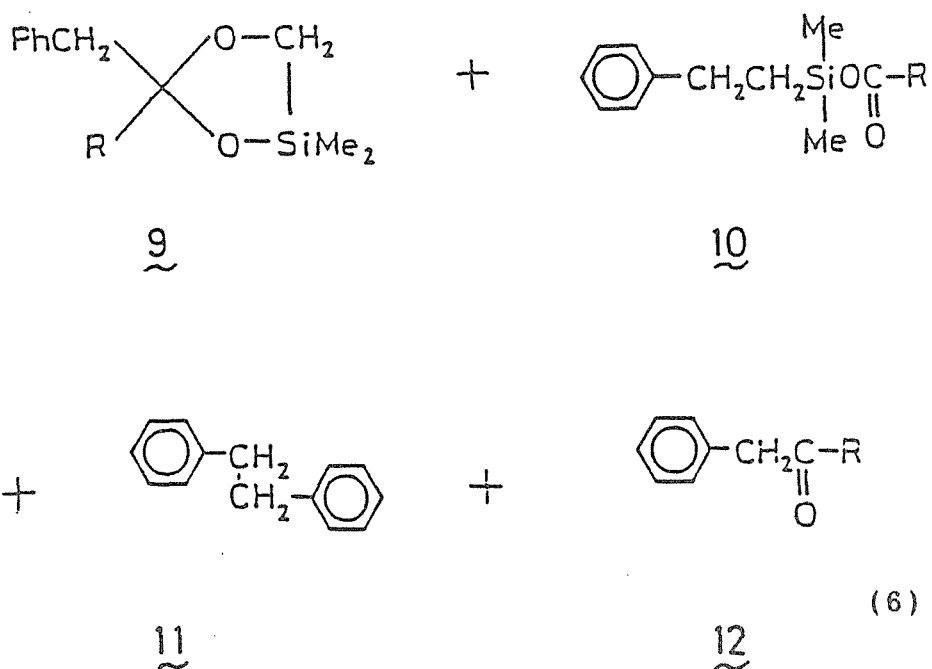


Table 1-1. Product Distributions of Photolysis of 8

R	Conversion / %	Products and Yields / % ^{a), b)}			
		<u>9</u>	<u>10</u>	<u>11</u>	<u>12</u>
t-Bu(<u>8a</u>) ^{c)}	67	21 (0)	24 (0)	16 (16)	0 (21)
Me(<u>8b</u>)	88	11 (0)	13 (0)	13 (14)	4 (14)

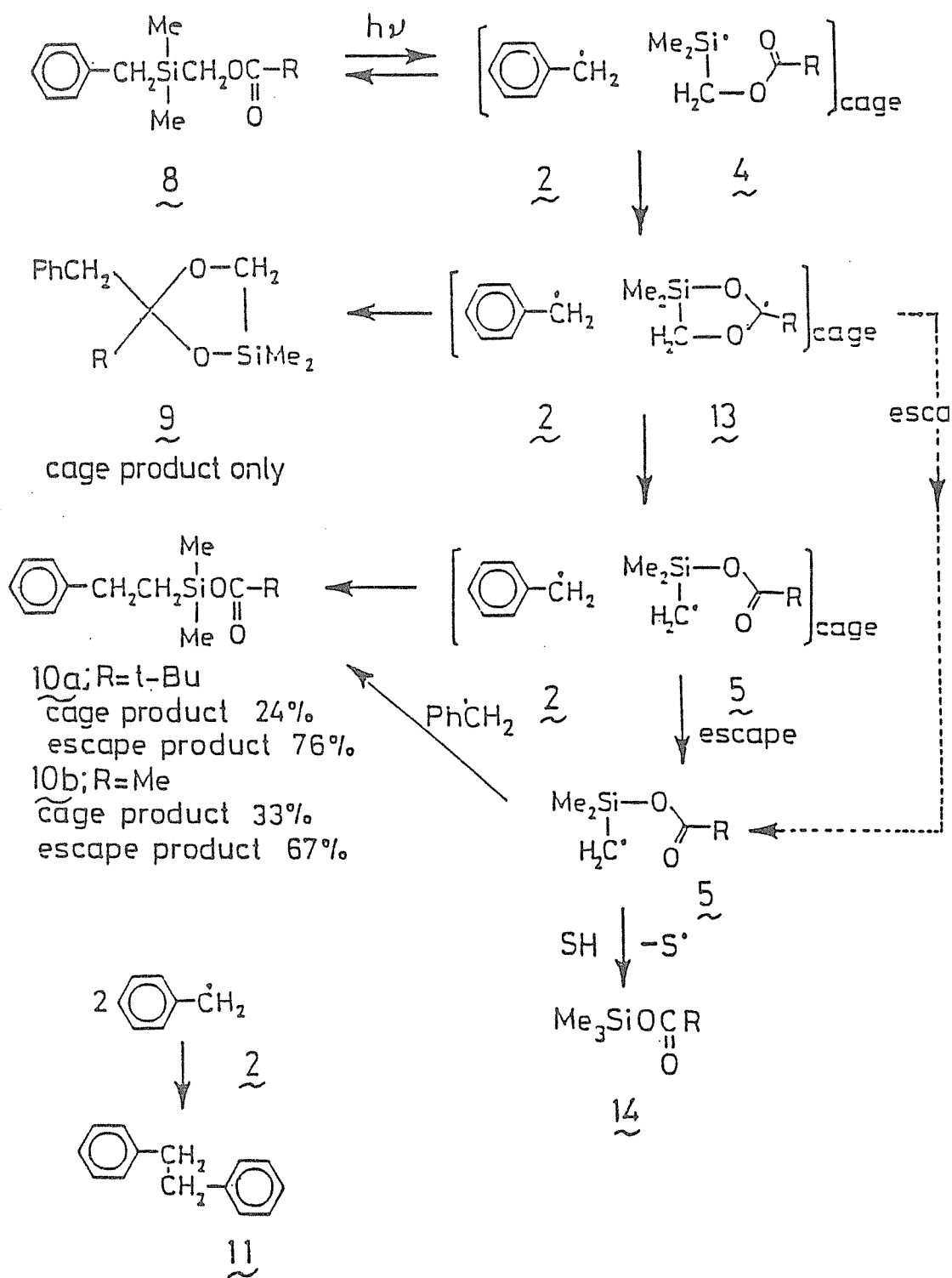
a) Yields were determined by GLC.

b) The number in the parenthesis indicates the yield after hydrolysis.

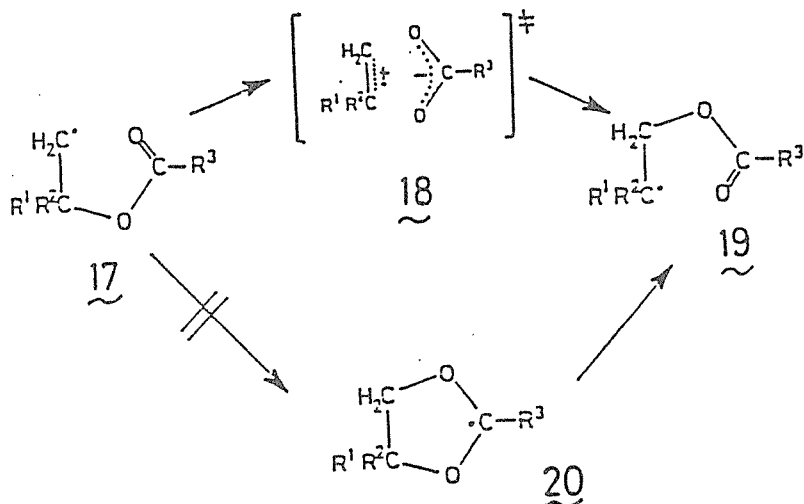
c) Me₃SiO(C=O)Bu-t was formed; yield ca. 5%.

以上の実験結果から反応機構はScheme I に示したように説明できる。すなわち反応の第一段階は、かご内のラジカル対形成であり、アシロキシ転位により、シリルラジカル4が炭素ラジカル5へと変換され10を与える。ジオキサシロラン環を有する化合物9が検出された事は1,2-(C→Si)アシロキシ転位の中間にジオキサシロラニルラジカル13が生成することを示唆しており、きわめて興味深い結果であると思われる。この様な短寿命の中間体が捕獲されたのは近傍に対ラジカル2が存在するためと考えられる。一方、対応する遊離基的1,2-(C→C)アシロキシ

Scheme I.

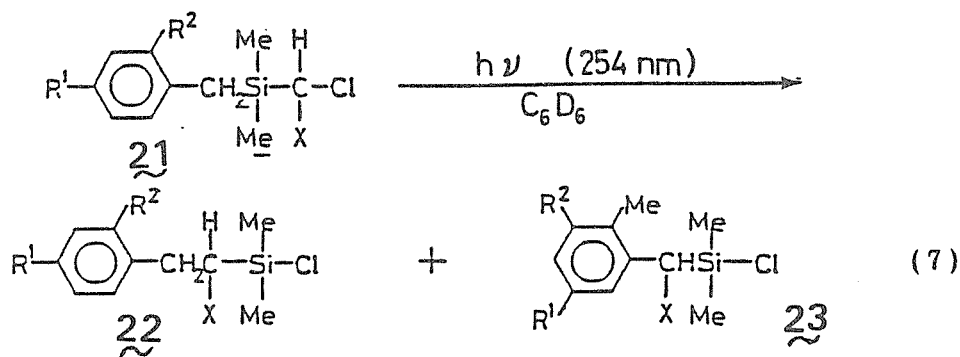


転位においては、中間に環状ラジカル20を経由せず18の様な遷移状態を経て協奏的に進行することが知られており,⁵⁾ 1,2-(C→Si) アシロキシ転位と対照的であり興味深い。さらにE S R測定や, 8c (R=シクロプロピル) の光反応により, 1,2-(C→Si)アシロキシ転位の機構を検討し興味ある結果を得た。



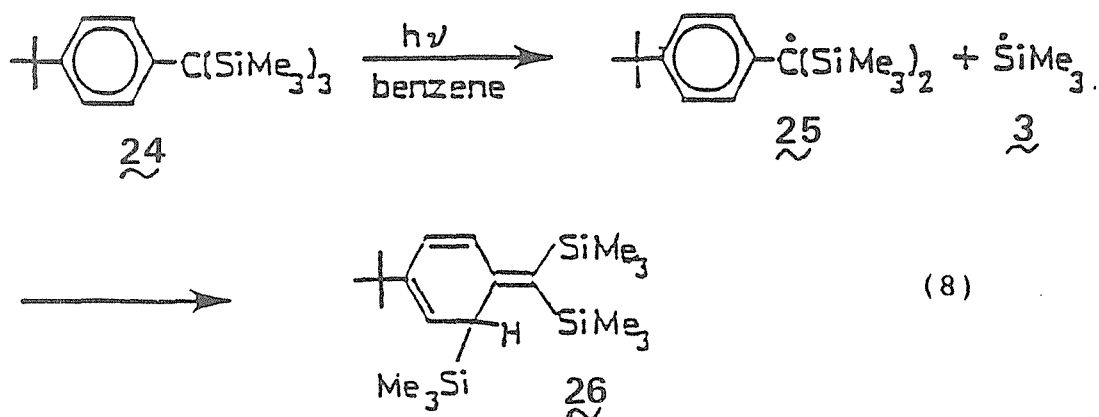
第2章 (クロロメチル) ベンジルシラン類の光反応

(クロロメチル) ベンジルシラン類21も効率良く光反応し, 異性体22, 23を与えた。その反応機構についても, 遊離基的 1,2-(C→Si) 塩素転位が存在するか否かの問題点と伴に議論した。また関連する(クロロメチル) フェニルジシラン類の光反応についても述べた。



第3章 トリシルベンゼン類の光反応

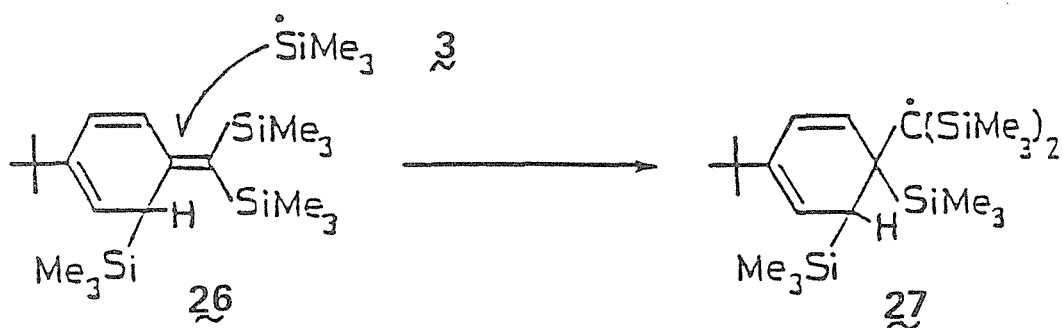
かさ高い置換基を有する有機ケイ素化合物の反応性に対する興味と, ベンジルシラン類の光反応の発展として, トリシルベンゼン類(トリシル = $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{C}-$)の光反応を検討し新しい光反応を見出した。この反応も同様に反応の第一段階にラジカル対形成を行うとして説明できる。



この場合には、立体的かさ高さが原料へ戻る経路を不利にしているものと考えられる。また、この反応のカギとなる中間体26をGPCにより得ることができた。

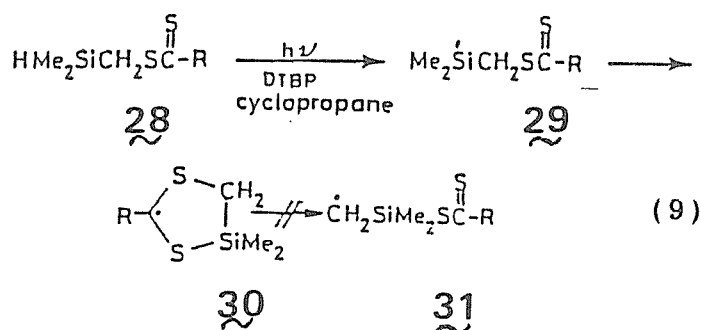
E S Rでは25のシグナルと伴に、中間体26にもう一分子の3が付加したきわめて長寿命のラジカル種27が観測された。

トリシルベンゼン類は種々の溶媒（ベンゼン、ベンゼン/メタノール混合溶媒、塩化メチレン等）中で、それぞれ特異な光反応性を示したのでその結果についても記した。



第4章 ジメチル（ジチオカルボキシメチル）ヒドロシラン類から誘導されるラジカルのE S R及び化学的研究

遊離基的1,2-(C→C)アシロキシ転位や1,2-(C→Si)アシロキシ転位との比較の意味で、（ジチオカルボキシメチル）シリルラジカル29の挙動についてE S Rによる検討を行った。29は、酸素類縁体とは異り、31へは転位せず環状ラジカル30を与え、温度を上げて30の状態に滞るといふ注目すべき結果を得た。



また、ジメチル(ジチオカルボキシメチル)シラン類28の熱反応についても検討し、ジチアシロラン環を有する化合物の生成や、その2次的な分解によって生じるシラチオン中間体の捕捉など興味ある結果を得たのでそれについても記した。

参 考 文 献

- 1) J. D. Rich and R. West, J. Am. Chem. Soc., 105, 1070 (1983).
- 2) Y. Nakadaira, T. Otsuka, and H. Sakurai, Tetrahedron Lett., 22, 2421 (1981).
- J. D. Rich, T. J. Drahnak, and R. West, J. Organometal Chem., 212, C1 (1981).
- 3) P. B. Varkovich, T. J. Ito, and W. P. Weber, J. Org. Chem., 39, 3543 (1974).
- 4) J. W. Wilt and S. M. Keller, J. Am. Chem. Soc., 105, 1395 (1983).
- 5) A. L. Beckwith and C. B. Thamas, J. Chem. Soc., Perkin Trans II, 861 (1973).
- L. R. C. Barclay, D. Griller, and K. U. Ingold, J. Am. Chem. Soc., 104, 4399 (1982).

論文審査の結果の要旨

吉田等明提出の論文は英文で、全部で4章からなっている。第1章ではベンジルシランの光反応の歴史的発展を先ず述べているが、ベンジルシランが、 $\sigma\pi$ 共役によって、紫外部に大きな吸収を有するにも関わらず、特殊な構造を持っているもの以外は光反応を起こさないことを指摘している。そして、それを、実際には母体のベンジルシランも光反応を行って、ラジカル対に解離するのであるが、早い過程で元に戻るため、反応として観察されないのであろうという仮説をたてた。

吉田はこの仮説を立証するため分子内にスピントラップを有するベンジルシランを設計しその光反応を計画した。先ず分子内にアシロキシメチル基を有するベンジルシランの反応を検討した。その結果、ベンジル基とケイ素の結合が光照射によって切断しシリルラジカルが生成すること、アシロキシ基のカルボニル結合がシリル基と反応して中間にジオキサシロラニルラジカルを生成し更に近傍にあるベンジルラジカルによって捕促されることなどの、新しい事実がわかった。この結果は極めて興味深く、有機ケイ素光化学に新しい分野を開いたものと言える。

第2章では分子内スピントラップを有するベンジルシランの光反応を、更にクロロメチル基を有するものに拡張し、その結果、塩素の1,2-シフトを含む新規反応を見いだした。

第3章では立体的に極めて嵩高く興味ある構造を有するトリシルベンゼン類を合成し、その光反応を詳細に検討している。ここでも、ベンジル基とケイ素のラジカル的切断が起こり、生じたラジカルが反応のコースを決めることを立証した。

第4章では上記の光反応の過程で生成する各種のラジカルについて、ESRスペクトルを駆使して構造や反応を詳細に研究した。ここでの結論はベンジルシラン類の光反応の機構を明らかにする上で重要である。

以上吉田等明の研究は有機ケイ素化合物の光反応の研究分野のみならず広く有機光化学に重要な寄与をしたと言える。これは本人が自立して研究活動を行うに必要な、高度の研究能力と学識を有することを示している。よって吉田等明の論文は、理学博士の学位論文として合格と認める。